



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

漢 21  
49  
3H

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 1 7 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 5 9 5 7 9 号

出 願 人

Applicant (s):

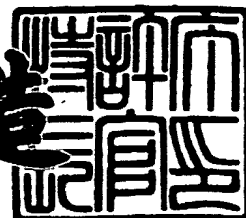
日本電気株式会社

RECEIVED  
MAY 14 2001  
TC 1700 MAIL ROOM

2 0 0 0 年 9 月 1 8 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 7 4 0 9 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 34103523

【提出日】 平成11年12月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明の名称】 ナノチューブの加工方法

【請求項の数】 9

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 張 躍鋼

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100108578

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高橋 詔男

【代理人】

    【識別番号】 100064908

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

    【識別番号】 100101465

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

    【識別番号】 100108453

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709418

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノチューブの加工方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ナノチューブを第 1 の物質と接触させ、前記ナノチューブと該第 1 の物質が反応してなる反応生成物を生成する第 1 の工程と、前記ナノチューブを該反応生成物から分離する第 2 の工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 2】 前記第 1 の工程は、前記ナノチューブを前記第 1 の物質と接触させた後、少なくとも前記第 1 の物質を加熱して前記ナノチューブと前記第 1 の物質を反応せしめることを特徴とする請求項 1 記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 3】 前記加熱は、熱線照射により行うことを特徴とする請求項 2 記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 4】 前記熱線は、赤外線であることを特徴とする請求項 3 記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 5】 前記加熱は、前記ナノチューブと前記第 1 の物質との間に通電することにより行うことを特徴とする請求項 2 記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 6】 前記第 2 の工程は、少なくとも前記第 1 の物質を急冷することにより、前記ナノチューブを前記第 1 の物質から分離することを特徴とする請求項 1 記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 7】 前記ナノチューブは、単層であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 8】 前記ナノチューブは、カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 9】 前記第 1 の物質は、金属または半導体であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ナノチューブの加工方法に関し、特に、ナノチューブの切断、その先端部の形成等を行う際に用いて好適なナノチューブの加工方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ナノメートル級の微細構造を有する単層カーボンナノチューブ（SWCNT）が飯島等により発見されて以来、この単層カーボンナノチューブの物性が解明されつつあるとともに、その応用に向けての研究開発も盛んに行われている。

この単層カーボンナノチューブは、平面状のグラファイト六角網を丸めて筒状としたものであり、チューブ径及びカイラル角度により電子構造が大きく変わるために、電気伝導度が金属～半導体間の値を有し、一次元電気伝導に近い性質を示すといわれている。

## 【0003】

このカーボンナノチューブの応用例として、電界効果型電子放射素子（フィールドエミッタ）がある。この電界効果型電子放射素子に関する参考文献としては、(1) W.A.de Heer, A.Chatelain, and D.Ugarte, Science, 270, 1179 (1995); (2) A.G.Rinzler, J.H.Hafner, P.Nikolaev, L.Lou, S.G.Kim, D.Tomanek, P.Nordlander, D.T.Colbert, and R.E.Smalley, Science, 269, 1550 (1995); (3) P.G.Collins and A.Zettl, Appl. Phys. Lett., 69, 1969 (1996); (4) Q.H.Wang, T.D.Corrigan, J.Y.Dai, P.R.H.Chang, and A.R.Krauss, Appl. Phys. Lett., 70, 3308 (1997); (5) Y.Saito, K.Hamaguchi, T.Nishino, K.Hata, K.Tohji, A.Kasuya, and Y.Nishina, Jpn. J. Appl. Phys., 36, L1340 (1997); (6) J-M.Bonard, J-P.Salvetat, T.Stockli, W.A.de Heer, L.Forro, and A.Chatelain, Appl. Phys. Lett., 73, 918 (1998); 等がある。

## 【0004】

カーボンナノチューブの電子放出端のシャープさは、電界効果を増強し、カーボンナノチューブの良好なフィールドエミッション特性を実現する。

しかしながら、従来のカーボンナノチューブにおいては、ナノチューブティッ

ブを操作したり、それを制御する方法としては、実用的な方法がなかったために、従来の電子放出部においては、最適な方向性を有し、有効な電子放出端となるカーボンナノチューブの数の割合がとても低く、特に、参考文献：(7) Y.Zhang and S.Iijima, Philos. Mag. Lett., 78, 139 (1998);に示されているように、単層カーボンナノチューブの製造ではアスペクト比が大きく（細長く）、しかも曲がったものの歩留まりが高く、実用上の障害の一つになっていた。

【0005】

したがって、複数本のナノチューブティップを同一方向に揃えたり、あるいはそれを一つの方向に沿って配列することは事実上不可能であった。

実際、上記文献（7）に示されているように、ナノチューブティップを探針で評価することは、非常に困難なことであった。

そこで、このような困難を克服するために、下記の文献に示すように、硝酸、または硝酸の混合酸、あるいは硫酸を用いた酸化による単層カーボンナノチューブの切断方法が提案されている。

【0006】

この単層カーボンナノチューブの切断方法に関する参考文献としては、(8) K. B.Shelimov, R.O.Esenaliev, A.G.Rinzler, C.B.Huffman, and R.E.Smalley, Chem. Phys. Lett., 282, 429 (1998); (9) J.Liu, M.J.Casavant, M.Cox, D.A.Walters, P.Boul, W.Lu, A.J.Rimberg, K.A.Smith, D.T.Colbert, and R.E.Smalley, Chem. Phys. Lett., 303, 125 (1999); (10) Z.Shi, Y.Lian, F.Liao, X.Zhou, Z.Gu, Y.Zhang, and S.Iijima, Solid State Comm., 112 (1999) 35; 等がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述した従来の単層カーボンナノチューブの切断方法は、単層カーボンナノチューブを切断することはできるものの、切断箇所を特定して切断することができず、ナノチューブの切断部位を制御することができないという問題点があった。

また、上述した従来の切断方法は、硝酸、硫酸等の強酸を用いた化学的なウェ

ットプロセスであるために、この強酸が製造プロセスにおいて悪影響を及ぼすこととなり、マイクロ素子を製造する際には適さないものであった。

【0008】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、化学的なウェットプロセスを用いることなく、極めて簡便な方法によりナノチューブの先端部を選択的に所定の形状に加工することができ、特に、ナノチューブの先端部を電界効果型電子銃等の電子素子として有用な形状に加工することができるナノチューブの加工方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は次の様なナノチューブの加工方法を提供した。

すなわち、請求項1記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブを第1の物質と接触させ、前記ナノチューブと該第1の物質が反応してなる反応生成物を生成する第1の工程と、前記ナノチューブを該反応生成物から分離する第2の工程とを含むことを特徴としている。

【0010】

請求項2記載のナノチューブの加工方法は、請求項1記載のナノチューブの加工方法において、前記第1の工程は、前記ナノチューブを前記第1の物質と接触させた後、少なくとも前記第1の物質を加熱して前記ナノチューブと前記第1の物質を反応せしめることを特徴としている。

【0011】

請求項3記載のナノチューブの加工方法は、請求項2記載のナノチューブの加工方法において、前記加熱は、熱線照射により行うことを特徴としている。

【0012】

請求項4記載のナノチューブの加工方法は、請求項3記載のナノチューブの加工方法において、前記熱線は、赤外線であることを特徴としている。

【0013】

請求項5記載のナノチューブの加工方法は、請求項2記載のナノチューブの加

工方法において、前記加熱は、前記ナノチューブと前記第 1 の物質との間に通電することにより行うことを特徴としている。

【0014】

請求項 6 記載のナノチューブの加工方法は、請求項 1 記載のナノチューブの加工方法において、前記第 2 の工程は、少なくとも前記第 1 の物質を急冷することにより、前記ナノチューブを前記第 1 の物質から分離することを特徴としている。

【0015】

請求項 7 記載のナノチューブの加工方法は、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法において、前記ナノチューブは、単層であることを特徴としている。

【0016】

請求項 8 記載のナノチューブの加工方法は、請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法において、前記ナノチューブは、カーボンナノチューブであることを特徴としている。

【0017】

請求項 9 記載のナノチューブの加工方法は、請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法において、前記第 1 の物質は、金属または半導体であることを特徴としている。

前記第 1 の物質としては、前記ナノチューブと接触することにより反応する物質であればよく、例えば、前記金属としては Nb が、前記半導体としては Si が、好適に用いられる。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明のナノチューブの加工方法の一実施形態について、図 1 に基づき説明する。

ここでは、ナノチューブとして単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を例にとり、この単層カーボンナノチューブを第 1 の物質である Nb を用いて切断することにより、該単層カーボンナノチューブの先端部を形成する方法について説



明する。

【0019】

まず、図1(a)に示すように、単層カーボンナノチューブと反応する物質として、金属基板、例えば薄厚のNb基板1を用意した。このNb基板1の厚みは2mmであり、この表面の所定位置に、イオンミリング法等を用いて所定形状の穴1aを形成した。

また、レーザーアブレーション法により生成した単層カーボンナノチューブ2を別途用意した。

【0020】

次いで、この単層カーボンナノチューブ2を、超音波等を用いて、例えば、エタノール、2-プロパノール、アセトン等の有機溶剤中に分散させ、単層カーボンナノチューブ分散液とし、この分散液をNb基板1上に塗布した。

次いで、このNb基板1上の分散液から有機溶剤を蒸発させた。この場合、ほとんどの単層カーボンナノチューブ2は、一直線に伸びているか、強く屈曲しているか、互いに束ねられているか、のいずれかの状態であるから、Nb基板1上でエタノール等の有機溶剤が蒸発した後も、単層カーボンナノチューブ2は立体的構造を保ったままNb基板1上に配置されていた。したがって、この単層カーボンナノチューブ2は、Nb基板1の穴1aの縁で、このNb基板1と部分的に接触した状態であった。

【0021】

次いで、この試料、すなわち単層カーボンナノチューブ2を接触させたNb基板1を超高真空透過型電子顕微鏡(UHV-TEM, JEM-2000FXVII)の真空室内の加熱ステージ上に取り付け、その後、該真空室内を密閉状態として真空引きし、該真空室内の真空度を $1.33 \times 10^{-7} \sim 1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  ( $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ Torr}$ )とした。なお、該真空室内に、例えば、Arガス、N<sub>2</sub>ガス等の不活性ガスを低圧で充填し、不活性雰囲気としてもよい。

【0022】

次いで、この真空を保持した状態で、前記試料に赤外線ランプを照射することにより該試料を加熱した。この際のNb基板1の温度は、単層カーボンナノチュ

ープ 2 と Nb 基板 1 とが固相反応するのに十分な温度であればよい。ここでは、Nb 基板 1 の最高温度を 800℃～1000℃とした。また、加熱時間は、50～60分とした。

#### 【0023】

この加熱により、単層カーボンナノチューブ 2 と Nb 基板 1 との接触部分で、Nb と単層カーボンナノチューブが固相反応することにより、図 1 (b) に示すように、これらの反応生成物である NbC (炭化ニオブ) 3 が生成した。

次いで、赤外線ランプの照射を停止し、その後、試料を急速に冷却した。

この冷却過程で、単層カーボンナノチューブ 2 と NbC 3 との界面に亀裂が生じ、単層カーボンナノチューブ 2 の先端部が NbC 3 から分離した。

#### 【0024】

図 2 は、この単層カーボンナノチューブ 2 の先端部の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像であり、この図 2 により、単層カーボンナノチューブ 2 の先端部が選択的に形成されていることが明らかである。

#### 【0025】

本実施形態のナノチューブの加工方法によれば、単層カーボンナノチューブ 2 と Nb 基板 1 とを接触部分で固相反応させ、これらの接触部分に反応生成物である NbC 3 を生成せしめるので、単層カーボンナノチューブ 2 の切断部分を Nb 基板 1 との接触部分の近傍に限定することができ、大部分の非接触部分の単層カーボンナノチューブ 2 の構造を変化させないようにすることができる。したがって、単層カーボンナノチューブ 2 の先端部の形成が可能になる。

#### 【0026】

以上、本発明のナノチューブの加工方法の一実施形態について図面に基づき説明してきたが、具体的な構成は本実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で設計の変更等が可能である。

例えば、上記実施形態では、第 1 の物質として Nb 基板を用いたが、Nb 以外の金属や、Si 等の半導体を用いても全く同様の効果を奏することができる。

#### 【0027】

また、上記実施形態では、ナノチューブとしてカーボンナノチューブを用いた

が、ナノチューブはカーボンナノチューブに限らず、例えば、窒化ホウ素（BN）を主成分とするナノチューブであってもよい。

また、単層のみならず、例えば、多層カーボンナノチューブ等の多層のナノチューブを用いてもよい。

また、上記実施形態では、赤外線加熱を用いたが、カーボンナノチューブとNb基板との間に電流を流して加熱する、いわゆる抵抗加熱を用いてもよい。また、赤外線加熱や抵抗加熱以外に、他の加熱手段を用いてももちろんよい。

#### 【0028】

##### 【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、ナノチューブを第1の物質と接触させ、前記ナノチューブと該第1の物質が反応してなる反応生成物を生成する第1の工程と、前記ナノチューブを該反応生成物から分離する第2の工程とを含むので、極めて簡便な方法により、ナノチューブの先端を選択的に形成することができる。

したがって、電界効果型電子銃等の電子素子の形成に有用なナノチューブの先端部を実現することができ、電子産業上の効果は大である。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態のナノチューブの加工方法を示す過程図である。

【図2】 本発明の一実施形態のナノチューブの加工方法により得られた単層カーボンナノチューブの先端部の透過型電子顕微鏡（TEM）像である。

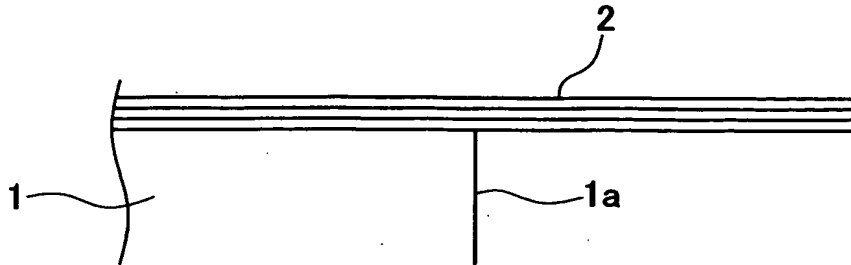
##### 【符号の説明】

- 1 Nb基板
- 2 カーボンナノチューブ
- 3 NbC

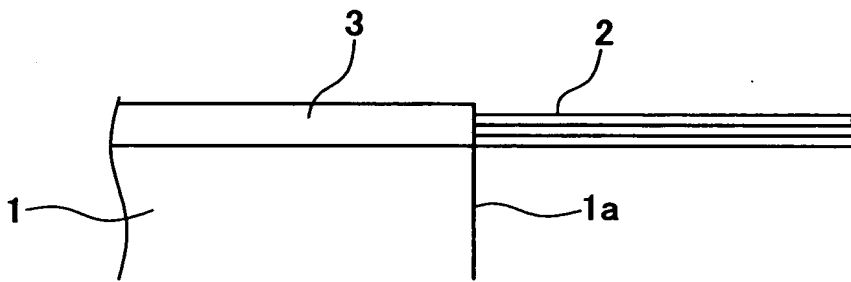
【書類名】 図面

【図 1】

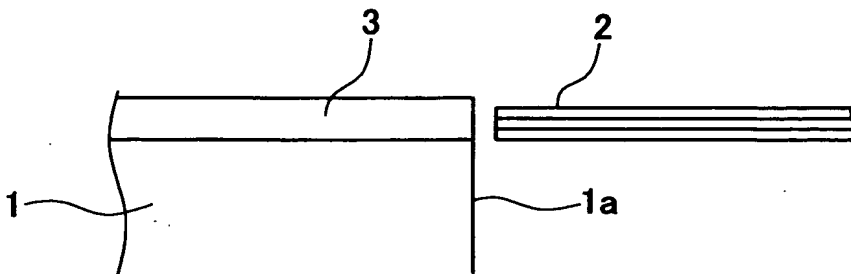
(a)



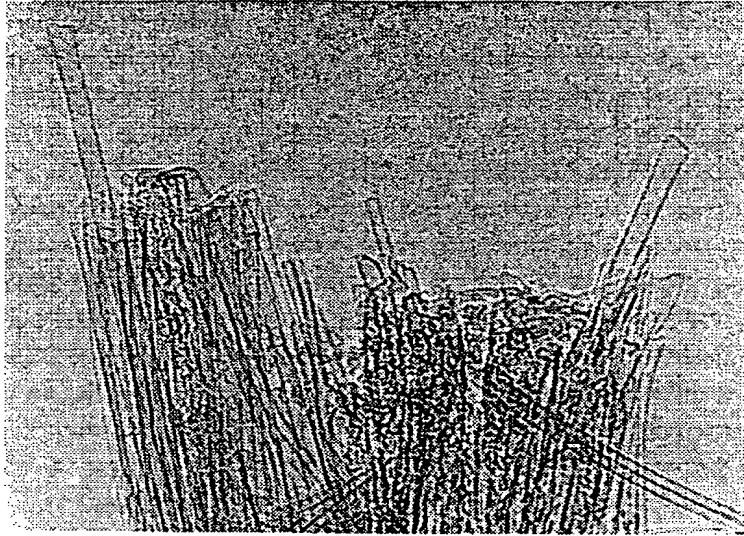
(b)



(c)



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 化学的なウェットプロセスを用いることなく、極めて簡便な方法によりナノチューブの先端部を選択的に所定の形状に加工することができ、特に、ナノチューブの先端部を電界効果型電子銃等の電子素子として有用な形状に加工することができるナノチューブの加工方法を提供する。

【解決手段】 ナノチューブ 2 を第 1 の物質 1 と接触させ、ナノチューブ 2 と第 1 の物質 1 が反応してなる反応生成物 3 を生成する第 1 の工程と、ナノチューブ 2 を反応生成物 3 から分離する第 2 の工程とを含むことを特徴とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第359579号
受付番号	59901235076
書類名	特許願
担当官	寺内 文男 7068
作成日	平成12年 1月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004237
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目7番1号
【氏名又は名称】	日本電気株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社